

A síntese de um novo cristal líquido fotoisomerizável derivado do grupo acilhidrazona

RESUMO

Wilson Aparecido de Oliveira
Wilson.2.0.wi@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Eduard Westphal
eduardw@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Cristais líquidos (CL), conhecidos como o 4° estado da matéria, apresentam propriedades únicas que aliam organização molecular com a fluidez, apresentando assim um grande interesse científico e tecnológico, o qual é evidenciado pelas suas aplicações. A inserção de grupos funcionais fotoisomerizáveis, como as acilhidrazonas, permite a obtenção de materiais cujas propriedades podem ser controladas pela irradiação de luz, gerando verdadeiras máquinas moleculares. Desta forma, neste trabalho, 6 novas moléculas contendo o grupo acilhidrazona foram planejadas, preparadas e estudadas. A fim de se investigar sistematicamente como mudanças estruturais afetam as propriedades destes novos compostos, as moléculas apresentaram diferente número de cadeias laterais e do tamanho do centro rígido. Todas as moléculas alvo foram preparadas através de uma rota sintética de reações simples, contendo poucas etapas e com bons rendimentos, sendo sua estrutura e pureza determinadas por análise de RMN de ¹H. O comportamento líquido-cristalino foi investigado por MOLP, DSC, XRD e SAXS, enquanto a estabilidade térmica foi determinada por TGA. Das 6 moléculas preparadas, três apresentaram comportamento de CL, sendo duas já a temperatura ambiente. Observou-se ainda uma forte influência da estrutura molecular nas propriedades mesomórficas, de modo que o aumento do centro rígido favoreceu o comportamento líquido cristalino. Por outro lado, o aumento no número de cadeias laterais promoveu a alteração do mesomorfismo de calamítico para discótico. Resultados preliminares mostram que todos os produtos apresentaram fotoisomerização reversível em solução, sendo este processo pouco influenciado pela estrutura molecular.

PALAVRAS-CHAVE: Acilhidrazonas. Cristais Líquidos. Fotoisomerização.

1. INTRODUÇÃO

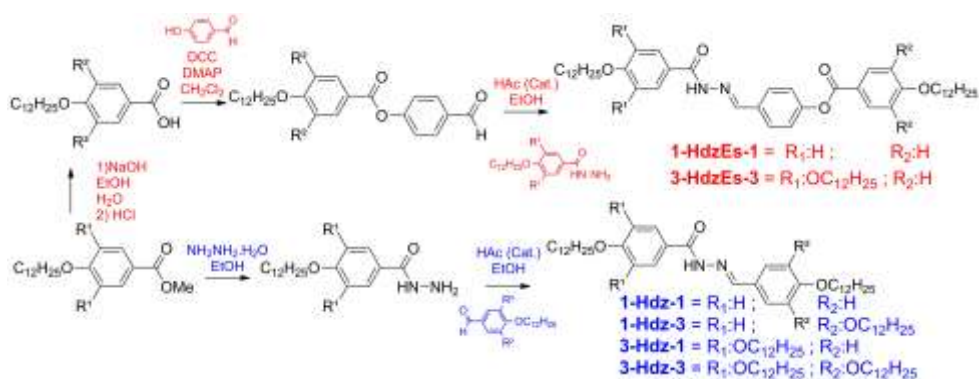
Cristais líquidos (CL), conhecidos como o 4° estado da matéria, apresentam propriedades intermediárias e simultâneas tanto do estado sólido (organização molecular e anisotropia) quanto do estado líquido (fluidez). Além disso, apresentam propriedades únicas e que não observadas em ambos, tendo assim um grande interesse científico e tecnológico, o qual é evidenciado pelas suas aplicações comerciais em displays, termômetros, janelas inteligentes, etc. (GOODBY, 2014). O grupo funcional acilhidrazona é um grupo facilmente preparado em laboratório e que apresenta grande potencialidade para o desenvolvimento de novos CLs devido a sua linearidade estrutural. Apresentam ainda a interessante propriedade de fotoisomerização reversível, a qual permite a alteração da sua forma molecular através da irradiação de luz (DIIJKEN, 2015). Este controle a nível molecular empregando elementos macroscópicos como luz e calor é a base da ciência de nanomáquinas (FERINGA, 2001), tema do Nobel em química de 2016. A preparação de CLs contendo a unidade acilhidrazona permitirá a obtenção de materiais cuja auto-organização dependerá de sua forma molecular, a qual poderá ser controlada pela irradiação de luz. Pelo fato de que as acilhidrazonas ainda não foram muito exploradas na obtenção de novos CLs, este trabalho vem a preencher esta lacuna, compreendendo a síntese e caracterização destes novos materiais. A fim de se investigar sistematicamente como mudanças estruturais afetam as propriedades destes novos compostos, as moléculas planejadas apresentam diferente número de cadeias laterais e do tamanho do centro rígido.

2. METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Foram propostas 6 moléculas derivadas da acilhidrazona, sendo todas sintetizadas de acordo com a rota apresentada na figura 1. A confirmação da pureza e da estrutura das moléculas foi realizada por RMN de ¹H e ponto de fusão.

Figura 1 – Rota sintética resumida



Fonte: Autoria própria (2017)

2.2 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E LÍQUIDO-CRISTALINAS

Os produtos finais tiveram suas propriedades térmicas e comportamento líquido-cristalino investigados utilizando Microscópio óptico de luz polarizada (MOLP), Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA). Aqueles que apresentaram comportamento líquido-cristalino, tiveram suas mesofases mais detalhadamente analisadas por Difratoimetria de Raios X.

2.3 FOTOISOMERIZAÇÃO

Soluções em clorofórmio (1×10^{-5} mol L⁻¹) das moléculas alvo foram analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis antes e após exposição à radiação 365 nm. Os tempos de exposição foram de 0, 5, 10, 15 e 20 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 COMPORTAMENTO LÍQUIDO-CRISTALINO

A análise dos produtos por MOLP demonstrou que, através da observação de texturas características (Figura 2), os compostos **3-HDZ-3**, **3-HDZES-3** e **1-HDZES-1** apresentaram comportamento líquido-cristalino enantiotrópico. As texturas indicam ainda comportamento calamítico para o composto **1-HDZES-1** (mesofase SmC) e comportamento discóticos para os compostos **3-HDZES-3** e **3-HDZ-3** sugerindo uma mesofase do tipo colunar hexagonal (Col_h).

Figura 2 – Imagens capturadas no MOLP. Textura schlieren para **1-HDZES-1**, focal cônico e largas regiões homeotrópicas para **3-HDZES-3** e crescimento dendrítico para **3-HDZ-3**.



Fonte: Autoria Própria (2017)

Medidas de DSC foram empregadas para confirmar as transições de fase observadas por MOLP e para a determinação das energias envolvidas. Os resultados estão sumarizados na figura 3. Os resultados demonstraram ainda que, para os compostos **3-HDZ-3** e **3-HDZES-3**, a cristalização ocorre abaixo da temperatura ambiente, não podendo ser observados pelo MOLP. Para a molécula **3-HDZ-1** não foi observada cristalização durante o resfriamento da amostra, permanecendo em um estado super-resfriado. Estudos utilizando o XRD e o SAXS (Figura 4) foram realizados para adquirir valiosas informações sobre a organização molecular do material no estado CL e ratificar as informações obtidas pelas técnicas anteriores. Através do padrão de difração apresentado, a razão entre os picos para determinar e o tamanho estimado para cada molécula, confirmou-se a mesofase Col_h para as moléculas **3-HDZES-3** e **3-HDZ-3**, e a

mesofase SmC para a molécula **1-HDZES-1**. Os resultados sugerem ainda que cada disco nas mesofases Col_h são constituídos por uma única molécula.

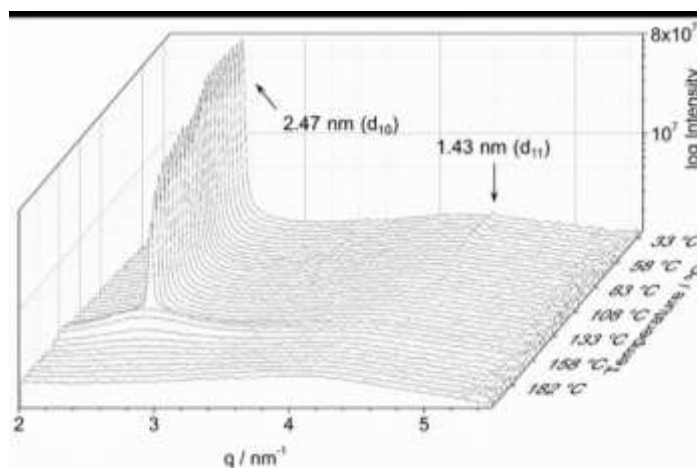
Figura 3 – Transições de fase e entalpias envolvidas observadas por DSC (Temperatura de transição de fase/ °C [Entalpia/kj mol⁻¹]).

1-HDZ-1 Cr	$\xrightarrow{141.02 [46.9]}$	Iso	3-HDZ-3 Cr	$\xrightarrow{5.65 [31.2]}$	Col _h	$\xrightarrow{175.66 [15.0]}$	Iso
	$\xleftarrow{135.35 [46.9]}$			$\xleftarrow{1.17 [33.0]}$		$\xleftarrow{172.44 [14.2]}$	
1-HDZ-3 Cr	$\xrightarrow{123.94 [23.1]}$	Iso	1-HDZES-1 Cr	$\xrightarrow{194.53 [31.1]}$	SmC	$\xrightarrow{211.25 [14.6]}$	Iso
	$\xleftarrow{114.50 [23.4]}$			$\xleftarrow{189.68 [34.1]}$		$\xleftarrow{209.66 [12.4]}$	
3-HDZ-1 Cr	$\xrightarrow{68.78 [91.4]}$	Iso	3-HDZES-3 Cr	$\xrightarrow{0.56 [11.6]}$	Col _h	$\xrightarrow{118.81 [2.1]}$	Iso
	$\xleftarrow{?}$			$\xleftarrow{-6.15 [16.7]}$		$\xleftarrow{112.57 [1.4]}$	

Fonte: Autoria própria (2017)

Cr: Cristal; Iso: Líquido Isotrópico; Col_h: Mesofase Colunar Hexagonal;
 SmC: Mesofase Esmética C

Figura 4 – SAXS do composto **3-HDZ-3** com temperatura variada. Medidas realizadas na



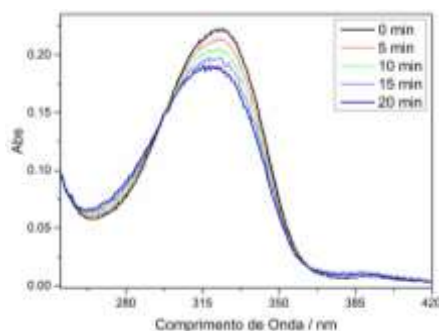
linha SAXS1 do LNLs.

Fonte: Autoria própria (2017)

3.2 FOTOISOMERIZAÇÃO

Todas as moléculas propostas apresentaram comportamento parecido quanto a sua fotoisomerização, sendo, portanto, apresentado o resultado apenas para o composto **3-HDZ-3** (Figura 5). No decorrer da irradiação, observa-se um gradativo abaixamento na intensidade da banda em 315nm, relativo ao isômero E, e leve incremento da banda em 385nm, relativo ao isômero Z. Este processo confirma a fotoisomerização das acilhidrazonas planejadas quando em solução.

Figura 5 – Fotoisomerização do produto **3-HDZ-3** em solução de clorofórmio sob incidência de radiação em 365nm.



Fonte: Autoria própria (2017)

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os compostos foram sintetizados através de uma rota sintética de reações simples, contendo poucas etapas e com bons rendimentos. Todas as moléculas alvo apresentam fotoisomerização em solução, enquanto três delas apresentaram comportamento líquido-cristalino. A assimetria na quantidade de cadeias não afetou o processo fotoisomerização, porém ambos os compostos não foram cristais líquidos. O aumento do centro rígido central interferiu positivamente, favorecendo o comportamento líquido cristalino. Já o aumento no número de cadeias laterais promoveu a alteração do comportamento líquido-cristalino de calamítico para discótico, o que demonstra o caráter policatenar do centro rígido acilhidrazona empregado. Novas moléculas e novos estudos serão realizados como continuação deste projeto.

The synthesis of a novel photoisomerizable liquid crystal derived from the acylhydrazone group

ABSTRACT

Liquid crystals (LC), known as the 4th state of matter, present unique properties that combine simultaneously molecular organization with fluidity, presenting a great scientific and technological interest, which is evidenced by their applications. The insertion of photoisomerizable functional groups, such as acylhydrazones, allows the obtaining of materials whose properties can be controlled by the irradiation of light, resulting in true molecular machines. Thus, in this work, six new molecules containing the acylhydrazone group were planned, synthesized and studied. In order to systematically investigate how structural modifications affect the properties of these new compounds, these planned molecules presented different number of side chains and different size of the central rigid core. All target molecules were prepared through a short synthetic route based on easy reactions with good yields. Their structure and purity was confirmed determined by ¹H NMR. The liquid-crystalline behavior was investigated by POM, DSC, XRD and SAXS, while thermal stability was determined by TGA. Of the six prepared molecules, three presented LC behavior, two already at room temperature. A strong influence of the molecular structure over thermal behavior was observed, so that the increase of the rigid center favored the liquid-crystalline behavior. On the other hand, the increase in the number of lateral chains promoted the alteration of the mesomorphism from calamitic to discotic. Preliminary results show that all the products presented reversible photoisomerization in solution, being this process little influenced by the molecular structure.

KEYWORDS: Acylhydrazones. Liquid crystals. Photoisomerization.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UTFPR, a CNPq e a CAPES, pelo auxílio financeiro desse projeto, ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (UFSC), Centro de RMN (UFPR), Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (UTFPR) e linha SAXS1 (LNLS) pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

DIJKEN, D. J. V.; KOVARICEK, P.; IHRIG, S. P.; HECHT, S. Acylhydrazones as Widely Tunable Photoswitches. **Journal of the American Chemical Society**, Germany, v. 137, n. 47, p. 14982-14991, nov. 2015.

FERINGA, B. L.; In Control of Motion: From Molecular Switches to Molecular Motors. **Accounts of Chemical Research**, Utah, v. 34, n. 6, p. 504-513, may. 2001.

GOODBY, J. W.; COLLINGS, P. J.; KATO, T.; TSCHIRSKE, C.; GLEESON, H.; RAYNES, P. **Handbook of Liquid Crystals**. 2. ed. Indianapolis: Wiley, 2014.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

OLIVEIRA, W, A.; WESTPHAL, E. et al. A síntese de um novo cristal líquido fotoisomerizável derivado do grupo acilhidrazona . In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Wilson Aparecido de Oliveira

R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Campo Comprido, Curitiba, Paraná, Brasil

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

